1/1

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

63-076378

(43) Date of publication of application: 06.04.1988

(51)Int.CI.

H01L 29/78 H01L 27/12 H011 29/28

(21)Application number: 61-222522

(71)Applicant: MITSUBISHI ELECTRIC CORP

(22)Date of filing:

18 09 1986

(72)Inventor: TSUMURA AKIRA HIZUKA YUJI

ANDO TORAHIKO

(54) FIELD-EFFECT TRANSISTOR

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a stable operation and reduce a leakage of electricity so that an electric current between a source electrode and a drain electrode can be drastically changed by a gate voltage by causing a semiconductor layer to form an organic thin film having a specific thickness which is composed of ,,-conjugated polymer, when conductivity of the above semiconductor layer serving as a current path between the source and drain electrodes is controlled by the gate voltage through an insulating thin film. CONSTITUTION: A metal film 2 that functions as a gate electrode. an insulating thin film 3, an organic thin film that is composed of ..conjugated polymer and has a thickness of 1000 Å or less. thereby performing the task as a semiconductor layer 4, as well as the metal film 6 that functions as respective electrodes of source and drain are formed on a substrate. In view of the ease of the film formation and composition, ..-conjugated polymer having a fivemembered heterocyclic ring is in wide use. Among them in particular, it is preferable to have "-conjugated polymer exhibited by I and II expressions and it is still more desirable for it to use polythiophene and poly (3-methylthiophene) from the practical





point of view. Thus, the above measure makes it possible to obtain a stable operation and reduce a leakage of electricity and furthermore change drastically an electric current between source and drain electrodes by means of a gate voltage.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection

Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

⑩ 日本国特許庁(JP)

60 特許出 四 公 開

四公開特許公報(A)

昭63-76378

Mint Cl 1 H 01 L

対別記号 庁内整理番号 B-8422-5F 母公開 昭和63年(1988)4月6日

311 7514-5F 6835-5F

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

Q発明の名称

雷界効果型トランジスタ

頤 昭61-222522 頤 昭61(1986)9月18日

兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社 材料研究所内 兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社

倒特

兵庫県尼崎市塚口本町8丁目1番1号 三菱電機株式会社

三菱電機株式会社

材料研究所内 東京都千代田区丸の内2丁目2番3号

弁理士 大岩 增雄 外2名

従界効果取トランジスタ

特許請求の懲問

(1)ソース電極とドレイン電極関の電流通路であ る半導体層の電導度を絶縁薄膜を介してゲート電 圧によつて制御するものにおいて、上記半導体層 が、ボー共役高高分子から成る厚ま 1000Å 以下の 有機薄膜であることを特徴とする電界効果型トラ

(2) ェー共役系高分子が複素五員頭を有 御求の銀囲銀1項記載の収界効果切トランジスタ。 (3) 複葉五貝型を有するエー共役系高分子が、一 殷式

で示されるものである特許特求の範囲第2項記載

(4) 複素五量理を有するエー共役系部分子が一般

式中、R1 およびR1 はーH . - CH1 . - O CH1 . .

の電界効果型トランジスタ。 (6) 複紫五貝環を有するェー共役系真分子がポリ チオフェンである特許請求の範囲節8項記載の位

(6) 複葉五貝葉を有するエー共役系高分子がポリ (8-メチルチオフエン)である特許請求の範囲 揺れ項記数の世界効果型トランジェ々。

特別昭63-76378 (2)

(n)有機醇膜を確気化学的重合法によって得る特 許請求の範囲第1項ないし第6項の何れかに配載 の電界効果型トランジスタ。

8. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

この発明は、有機半導体を用いた電界効果型トランジスタ(以下、FET素子と略称する)に関するものである。

(従来の技術)

窓を組み合わせた場合素子としては、り取および、 の取がリアセテレンを用いたpa ホモ接合素子が知 られている (アプライド フイジクス レターズ (Appl. Phys. Lett.) 領88巻、第18頁、1978 年 刊行]。また、ポリアセテレンとポリ(Nーメテ ルピロール)からなるペナロ接合菓子が報告され でいる (J. Appl. Phys. 第68巻、第 1278 頁、1 1886 年刊行)。

第 5 図は、従来のポリアセチレンを用いた FET 素子の斯面図である。 具体的には、ポリアセテレンを用いたショット キー国接合菓子(ジャーナル オブ アプライド フィジウス(J、Appl、Pbys、)原520 ,間 869 頁、 1981 年刊行。特問間 66-147486 号会概号)、 ポリピロール某共役末高分子を用いたショット 一般接合果子(特問間 69-68766 号会標号)が知 られている。また、無傷半導体である n-CdS とり 回ばリマモテレンとを組み合わせたハテロ接合業 4282頁、1980 年刊行)。 * - 共役某高分子同

図において、印は蒸収となるガラス・印はゲート電低となるアルミニウム県、印は純緑陽氏となるアルミニウム県等等体層ともで動くすりフロネサン族、印象では、東京は1000Å)、印および印まで、東京とアレン、東京をとドレイン電低となる金銭である。

特開昭 63-76378 (3)

よび似は、各々ゲート収在「8V、9V、および 8V における上配特性で、接輪はソース・ドレイン間 電圧の、限輸はソース・ドレイン間収度(A) ある。この変化は絶縁障例のに近接ではポリフセ テレン膜(A)内の空芝層の傾がゲート収極のに印加 する現任によって変化し実効的なホール(正孔) のし、このFET架子では、第子特性上の 関盟よりも、ポリアなテレン自身が空気中で繋手 および水分によって感じたが合するために、第子 日身の変度性があって。

戦すの数は、ポリ(ハーメテルピロール)または 切りテオフェンを半導体温とするFET展子の新 面図を示す。図において、印は絶縁可及となる酸 化シリコン、印は半導体温として動くポリ(いー メテルピロール)頭またはポリテオフェン級、昭 なよびのはよいのは高板がサゲート電極となる重点 となる重額、のは高板放ゲート電極となる重な リコンマンス電極のとドレイン電極の無に無れ のは、1000年の一般では一般では一般では リコンマンス電極のとドレイン電極の無に

ゲート電圧が 8 V の時にソース・ドレイン図電気 がリース・ドレイン間電圧の増加と共伝の展すると いつた、いわゆるリーフ電圧成が、これら繁子側 イフテング展子として用いる場合には、特に加し となつていた。すなわら、ゲート電圧の加し 時と、0 V の間でのソース・ドレイン間電便の比 (スイツテング比)が近くなり実用上は大きな間 返となっていた。

この発明はかかる問題点を解決するためになる れたもので、安定に作品し、リフーな底を少なく することができ、それによりゲート電圧によつて ソース・ドレイン回電底を大幅に変えることがで きる現界効果型トランジスタを得ることを目的と する。

〔問照点を解決するための手段〕

この和別の収界効果型トランジスタは、ソース 電低とドレイン電板間の電視過路である半導体 の電場度を絶し環境を介してゲート電圧によって 割割するものにおいて、上記半導体層が、ェー共 役業高分子から成る厚さ1000A以下の有額再減で る眼鏡(電導度)をゲート電極に印加する選圧で 制御できる。

報 8 図は 4 リマー ブリブリンツ ジャパン (Polymer Prepriats Japan 83 8 巻 8 8 9 6 8 9 頁、1986 年刊庁)に分されている使来の、半導体層に4 リテオフェンを用いたFET架チの、ゲート電圧-80、-40、-80、-20、-10×20″0 V におけるソース・ドレイン問電圧(Mによるソース・ドレイン問電度(Mの)変化を示す特性図であり、00 ないし回は、6 ゲート電圧-80、-40 V、-30 V、-20 V、-10 V、0 V における特性・仮称はソース・ドレイン問電延(Mの、銀輸はソース・ドレイン問

. (発明が解決しようとする問題点)

しかしながら、これらポリアセテレン、ポリ (ドーメテルピロール)およびポリテオフエンを 半導体層として用いたFBT属子ではソース・ド レイン間の電導度をゲートから印加する収圧によ ってされ超大きく変えることはできず、実用上の 可慮から、特に、特に、

あることを特徴とするものである。

(作用)

トランジスター動作で必要な歯所は、ソースと ドレイン電医間で、しかも、ゲート 絶縁 政法 括の 特に有ったけであり 残りの半項体層は単な る抵抗 体として作用しているだけと考えられるに 上頭 中 果、ゲート電圧によって制御できる電流に 上頭 せ して、絶えず上配抵抗体を通しての弱れ 収底が 終 れてしまう。そこでこの発 引は、トランジ 原 ・ 歯行として 余分な 部分 を半導 体層 全体の 頭 厚を 薄くすることによって 除去しようとする

はくすることによって除去しよっとする。 (実施例)

断1 図に、この売明の一を施例のFET集子の 面面のを示す。 図中、ロは蒸板であり、四は蒸蒸 のはた股けられたゲートで低低として働く厚き 1000 よは絶縁時限、似は半導体層として動く厚き 1000 よ以下のェー共投系素分子から成る有機薄膜、(6) はよび似はそれぞれソースおよびドレイン収低と して作用する金製薬である。

ここでこの発明に用いる材料としては以下に述

特開昭 63-76378 (4)

~ 5 4 0 bi & 5 .

郷:図に示すこの発明の一実施例のFET素子 においては、p取シリコンやn型シリコンをかート電弧のと基板(1)を兼なてあることができる。 この場合には、基板(1)を省略することができる。 また、この場合にはp型シリコンやn型シリコシ

この発明で使用する*-共投系高分子は、*-共役系商分子ならばいずれも使用可能であり、具 体的にはポリピロール、ポリ(N-関係ピロール)。 ポリ(2、4-二置換ピロール)。ポリテオフェ ン、ポリ(3-図換チオフエン)。ポリ(8.4 - 二 奴換チオフエン) 。 ポリアニリン。 ポリアズ レン、ポリピレン、ポリカルパゾール、ポリ(N - 囚終カルパゾール)。ポリセレノフエン。ポリ フラン, ポリペンゾチオフエン, ポリ(フェニレ ンビニレン)、ポリベンゾフラン、ポリ(パラフ エニレン)、ポリインドール、ポリイソチオフェ ン、ポリピリダジン。ポリジアセチレン類。グラ ファイト高分子類等が挙げられるが、勿論とれら に限られるものではない。しかし、FETの特性、 成膜性および合成の容易さから複葉五員期を有す るェー共役系嘉分子が好んで用いられるが、その 中でも一般式

の体養固有抵抗率は半導体層として用いる。「主 技術、再分子のそれよりも小さい事が実用とは ま更に、サート電極として導電性の用上は深高力 子を用いても変し支えない。また使用目の表 ゲート値値切と基板しな。な、ステンレス 駅等の金属を用いることも可能のあること。可能のあ

また起縁時類のとしては記録性のものであれば、機、有機のいずれの材料でも使用可能であり、一般的には酸化シリコン(510)、窒化シリコン、 がパンルミニウム、ポリエテレン、ポリビニルカルパンル・ポリフエニレンスルフイド、ポリストル・ポリストル・ポリストル・ポリストル・ポリストル・ポリストル・アウズマとり口能、原型法、スピンコーティングは、クラステーイオンビー人高数場があるがいずれも使用可能である。更に、10回シリコンやが一ト電極のと表に、10回シリコンの機能には、記録障礙のとしてはションの動態化法等によって得られる時化シリコンの動態化法等によって得られる

(武中、XはSむよびO原子の内の一個、R;むよびR₁は - H, -CH₁, -OCH, -C₂H,および-OC₂H, 素の内の一個、nは軽数である)で示されるもの、 および一般式

特別昭 63-76378 (5)

ェー共使系第分子は、ドーピング処理を期さなくても、電平度は低いものの一般的にはり配の半 選体としての整質は有している。しかし、PET 累子の特性の向上のために、しばしばドーピング 化学的方法と物態的方法がある(とでは 化学的方法と物態的方法がある(2年刊行)。 割4、第4号、係88頁、1886年刊行)。 前4に(1)気相かるドーピング

極上およびその近傍上に所望のまっ共役系高分子 を折出させ、ソース電極的およびドレイン電極的 間をエー共役系高分子でつなぎ、析出したエー共 役系高介子から成る有機遊牒をよく洗浄した後、 乾燥するという方法を用いる。程気化学的重合法 によってまっ井谷英高分子から成る有機構成の膜 厚を制御するには、合成時に紙す全クーロン量を 制御する事によって比較的容易に達成できる。 # - 共投系高分子から成る有機可限を成気化学的面 合法で得る時には、その殆どが酸化重合であるた めに支持電解質のアニオンがドーピングされてい るので、FET素子として無れた特性を得る目的 で、ドーピング鼠の調整を行つても良く、場合に よっては、殆ど脱ドーピングする場合もある。電 気化学的試合法で得られるポリテオフェン、およ びがり (カーメチルチオフエン)の成ま 1000Å 口 下の頃は特にFET素子の半導体層としての特性 が優れているので、この合成法が好んで用いられ

なお、上記のようにして得られるこの発明の事

(B) 液相からのドーピング、 (B) 電気化学的ドーピング、および (b) 光朗給ドーピング

等の方法があり、後者ではイオン庄入法があり、いずれも使用可能である。しかし、操作性、およびドーピング量の朝勤性の組成から収気化学的ドーピング法が好人で用いられる。しかも、電気化学的ドーピングでは、ボー共役系高分子が電気化学的重合法によつて得られる場合には、富合後、同じ接重でドーピング型をコンドロールすることがであると、かれる条件である。

例えば電解業合法で上記厚き 1000Å以下の = 一 共役承 第分子から成ろ有機障碍を形成するには、 上記 = 一共役系 第分子に関するを、は、なり 支持電解質を有機に関するを、フェンと有機 関連をの配合物質にあかし反応溶及とし、上に興す はソース電極的およびドレイン電極的の少な短と はソース電極的およびドレイン電極的の少な好と も内閣で電子を作用電極し、例えばを起こととで作用電

施例に係わる半導体層は 1000Å 以下でなければな らない。即ち 1000Å 以上では PET 業子の特性が 低下するため良くない。

まて、数気化学的諸会法で用いられる有機溶媒 としては、支持理解質および上記モノマーを溶解 させるものなら何でもよく、例えばアセトニトリ ル。ニトロペンゼン、ペンゾニトリル、ニトロメ タン、Ν、Ν - ジメチルホルムアミド (DMF) ジ メチルスルホキシド(DMSO), ジクロロメタン. テトラヒドロフラン。エチルアルコールおよびメ チルアルコール水等の極性溶媒が単独又は2種以 上の配合溶媒として用いられる。支持収解質とし ては酸化呕位および還元呕位が高く、虹解蛋合時 にそれ自身が酸化又は還元反応を受けず、かつ窓 媒中に溶解させることによって溶液に収退性を付 与することの物質であり、例えば、過塩素酸テト ラアルキルアンモニウム塩、テトラアルキルアン モニウムテトラフルオロポレート塩,テトラアル キルアンモニウムヘキサフルオロホスフェート塩、 テトラアルキルアンモニウムパラトルエンスルキ

特開昭 63-76378 (6)

キート塩および水酸化ナトリウム等が用いられる が、勿論 2 種以上を併用しても構わない。

以下、実施例によりとの発明の詳細を説明する が、勿論、この発明はこれらの実施例に限定され るものではない。

実寫例 1

8 S / Ca なる程導度を有する原さ 8 8 0 μm の α 型 シリコン板 (\$ 0 cm x 3 0 cm) の 両面に熱酸化 生 で 8 0 0 0 Å 厚の酸化 シリコン蹼を設けた。 次 に、 片 両 に ポジ型 レ ジストを用いて、 ソース 電 極 とドレイ ン電低となるべきパターン (各有効面 表 0 cm x 0 A

ドーピング状態にあるポリチオフェンを超気化学 的に以ドーピングを行なつた後、アセトニトリル で 2 歴先序後、版圧下で乾燥し、これを試料 1 と する。

このようにして設けたポリテオフェンが被関していないとりコン板の他面の酸化シリコンを低 スリで一部(0.8cm)除去し、インジウムーガリウムでの酸シリコンとオーム性接触をとり、ここか 5リードをとり出しエポキン制御で接点解倒定し、 このリード線を出し、n 配シリコンがゲート電極 として作用するようにした。

以上のようにして前:図に示した開産のこの契助 例の一実施列のFET架子をは作した。この実施 例では第1図中心と四が。配シリコンで関成され、 店板繋ゲート電極であり、四が船線障底として動 く並化とリコン、(()が半導体層であるポリテオフ エン駅、(()はよび(()がたれぞれ金額により被覆されたクロム級から成るソース超極とドレイン電極 である。

突越例 2

om;チャネルとなるべきギャツブ: 5 μm)を描き、 その後、真空蒸着法にてクロム膜を 200 Å 設け、 甲にその上に金牒 300 A設けた後、レジストを除 去してソース電伍とドレイン電極を形成した。と のソース電極とドレイン電極に鍛べーストでリー ドをとり、接点部をエポキシ樹脂にて固定した。 75 ml のアセントニトリル中に 2.2′ - ジチオフ エン(0.158)、過塩素酸テトラエチルアンモニウ ム (0.55分)を溶解させ、これを反応溶液とした。 上記、シリコン板上のソース電極およびドレイン 電瓶を作用電瓶とし、対極として自金板 (1cm×2cm) を用い、参照収極としてSEC(鉛和カロメル電 概)を使用し、反応熔被中にこれらを浸した。窒 素ガス雰囲気下で作用地瓶を湯極として対極との . 間に一定収流(100 #A/cd)を8分間流し、作用ゼ 低上、すなわち、ソース電磁およびドレイン環極 上と両電感間の酸化シリコン上を完全に約 500 Å 厚のポリチオフェン薄膜で被覆した。

次に、作用電極の電位をポテンショスタットで、 SECに対して+0.4 Vに4時間設定して、p型

実施例1と関係に原序的500人のポリテオフエン族を作談した後に、作用電弧の取位を対象を定してリスタットで50mに対して0Vに4年かまとしてり取ドービング状態にあるポリテオフェンを電気化学的に選ドービングを行った後、アセトトリルで2度先序後、球圧下で乾燥してれる数料2とする。

H: 00 80 1

ポリテオフェンを合成する際に、一定収焦(100 #A/位1)を8分間施し、ポリチオフェン膜の膜原 を約1400Åにした以外は実施例1と同様の方法で FET票子を作製しこれを比較試料1とする。 HO 例9

ポリチオフェンを合成する酸に、一定電流(100 AA /cd) を10分配洗し、ポリテオフェン膜の膜 風を約1800Å にした似外は実施例2と回じの方法 でFBT票子を作製してれを比較試料2とする。 簡2回は、この発明と従来とを比較するため

ソース・ドレイン間電圧-50Vにおけるゲート電 圧(Mによるソース・ドレイン間電航(A)変化を示す

特開昭 63-76378 (7)

特性図である。図中、機軌はゲート収圧(V)を、縦 軸はソース・ドレイン間電流(A)を売わす。関中、 (目-1) は上記試料2の特性、(目-2)は比較試料 2の特性である。第2図から明らかなように、半 導体屋であるポリチオフェンの膜摩が約 500Å で ある試料2においては、ゲート電圧が0Vの時に 流れるソース・ドレイン間電流(リーク電流)は 膜厚が約1400Åであるポリチオフエン膜を有する 比較試料2に比べ大幅に減少している。その結果、 ゲート電圧によつて変調できるソース・ドレイン 間電流も約8桁と大きく変化させることができた。 節8図(3)および(6)は、各々上記試料1および比 較試料 1 のソース・ドレイン間 ・ 圧によるソース ・ドレイン間環境変化を示す特殊図である。関中、 (0)ないし四は各々試料1を用いて、ゲート就圧 -60V、-50V、-40V、-80V、-20V、-10V の時の 物性、ぬないしぬは各々比較試料1を用いて、ゲ - ト 収 圧 -50V、-40 V、-80 V、-20 V、-10 Vの 時の 特性である。図において、複軸はソース・ドレイ ン間な圧、凝糖はソース・ドレイン間電流である。

るものにおいて、上記半導体層が、 = 一共使系高 分子から成る厚き 1004人以下の有額時限であるを を特徴とするものを用いることにより、交を 作動し、リーク電気を少なくすることができ、そ れによりゲート電圧によつてソース・ドレイン間 収配を大棚に変えることができる。

4. 図面の簡単な説明

那 4 図は、C の晃明と従来とを比較するための ソース・ドレイン問題圧が - 8 0 V の時のゲート 電 によるソース・ドレイン問題 産産党 化デオ特性 図である。図中 (I-1)は試料 1 の特性、(I-2)は 比較試料 1 の特性であり、損輸はソース・ドレイ ン間理圧(M、緩輸はソース・ドレイン関理圧(M、 を A A A

上配額 8 図および頼 4 図から明らかなように、 専体制として約 8 0 0 Å 厚のポリチオフェンを有 する試料1 では、約 100 0 Å 厚のポリチオフェン 半 専体層に有する比較試料1 に比べて大幅にリー り電視を減少させ、かつまた、ゲート電圧の変化 によってソース・ドレイン間電流を変化させる C よができた。

また、実施例1および2で得た試料は空気中に 1ヶ月放歴後も安定に作動した。

(発明の効果)

以上説明したとおり、この発明はソース電極と ドレイン電極間の電視道路である半導体層の電導 度を絶諱解膜を介してゲート電圧によつて制御す

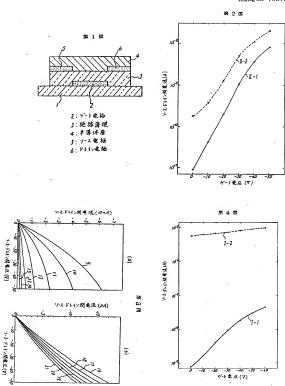
ン囲電纜変化を示す特性図である。

図において、のはゲートは感、のは絶縁障礙、 (4)は半導体腫、(4)はソース電極、(6)はドレイン電

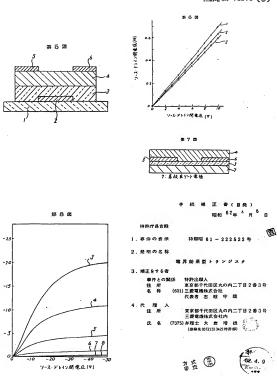
なお、各図中同一符号は同一又は相当部分を示す。

代理人 大岩 增 堆

特開昭63-76378 (8)







7-2-F11/間電流(M)

特開昭 63-76378 (10)

5 24 E (7) 9± 2

明細告の発明の詳細な説明および図面の簡単な

6. 補正の内容

(1) 明細書第7頁第18行の「P型」を「P型又はn型」に打正する。

(2)同第8頁第9行および第13行の「mA」を各

々「oA」に打正する。 (3) 同第9 頁第3 行の「リーフ」を「リーク」に

打正する。 (4) 同第11頁第8行および第9行の2ヶ所の

「イソジウム」を各々「インジウム」に打正する。 (5) 同第11頁第12行の「用いてゲート電概と して」を「併用して」に打正する。

(6) 同第13 頁第11行~ 第12行の「ポリイソ チオフェン」を「ポリイソチアナフテン」に訂正

(7) 関第18 頁第11行の「水」を「、水」に打 デオる。

(8) 同第18頁第16行の「物質」を「できる物

労」に訂正する。

19) 同第20頁第12行および第20行の[SEC] を各々[SCE]に訂正する。

00 間解21 真解9行の「リードをとり出し」を 「鍛ペーストでリードをとり出し、さらに」に訂

止する。 40 間第 2 1 頁第 9 行の「接点部」を「接点概を」

化訂正する。

四河第22頁第6行の「城圧下で乾燥し」の次 に「た後、実施例1と同様にリードを取り出した。」 を増入する。

03阿第23貝第8行の「1400」を「1800」に打

04 同男 2 4 夏第 5 行~第 6 行の「ソース・ドレイン間」を「ゲート」に打正する。

09 岡京 2 4 頁第 1 0 行の「1800」を「1400」に 打正する。

09 間 繁 2 5 頁 第 1 2 行の「変可」を「変化」に 打正する。

10 NE